

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-123502

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月2日

C 08 B 15/05
C 08 J 5/18
D 01 F 2/02

CEP

7133-4C
7446-4F
6791-4L

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 セルロースカルバメート繊維又はフィルムの製造方法

⑯ 特 願 昭59-230039

⑰ 出 願 昭59(1984)10月31日

優先権主張 ⑱ 1983年11月2日 ⑲ フィンランド(FI) ⑳ 834029

㉑ 発 明 者 ヨハン・フレデリック・セリン
フィンランド国00960ヘルシンキ、メリコルツチテイ1イ

㉒ 発 明 者 ヨウコ・ハツツネン
フィンランド国06150ボルボ、コムパーシチ12

㉓ 発 明 者 オリー・ツルネン
フィンランド国06400ボルボ、ペートリンチ2

㉔ 発 明 者 ヤン・フォルス
フィンランド国06100ボルボ、ラーチミーベンカツ10エ

㉕ 出 願 人 ネステ・オー・ワイ
フィンランド国02150エスポー、ケイラニエーミ(番地なし)

㉖ 代 理 人 弁理士 秋元 輝雄
最終頁に続く 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

セルロースカルバメート繊維又はフィルムの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) セルロースカルバメート繊維又はフィルムの製造方法であって、セルロースと尿素を高温で反応させてセルロースカルバメートを製造し、該セルロースカルバメートをアルカリ溶液中に溶解して紡糸液を作り、次いで該紡糸液を紡糸口金を通して酸性沈殿溶液中に吐出して繊維もしくはフィルムを形成させる方法において、溶解にさき立って該セルロースカルバメートを0.05～10Mradの放射線で放射線処理してから該カルバメートをアルカリ中に溶解し、必要に応じて弱い放射線で後処理することを特徴とする製造方法。

(2) 放射線処理期間中、該セルロースカルバメートをゆるい繊維状もしくはウエブ状のいずれかの形状にしておくことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

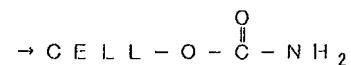
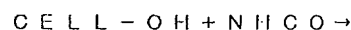
3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はセルロースカルバメート繊維もしくはフィルムの製造方法に関する。

[従来の技術]

フィンランド特許第61033号公報及びフィンランド特許出願第810226号には、セルロース及び尿素からアルカリ可溶性のセルロース誘導体の製法が開示されている。この方法は、尿素をその融点もしくはさらに高温に加熱するとイソシアン酸とアンモニウムに分解しはじめるという事実を利用したものである。イソシアン酸はセルロースと反応してセルロースカルバメートと呼ばれるアルカリ可溶性のセルロース誘導体が生ずる。この反応は次のようである。



生成するセルロース化合物、もしくはセルロースカルバメートは洗浄後、乾燥して長期間貯蔵す

るか、又は繊維を製造する場合などにはアルカリ水溶液中に溶解する。この溶液から、ビスコース法と同様に紡糸もしくは押出しによってセルロースカルバメート繊維もしくはフィルムが製造される。セルロースカルバメートは優れた保存性と輸送性を有するので、これらの特性は溶液状態でも貯蔵や輸送ができないセルロースキリントゲン酸塩に比べて非常に有利な点である。

織布に好適なセルロースカルバメートの連続繊維もしくはフィラメントを製造するには、まずカルバメートをアルカリ、例えば水酸化ナトリウム水溶液中に溶解する。該溶液から紡糸口金を通してセルロースカルバメートを酸性沈殿浴中に吐出して、浴中でセルロースカルバメートを沈殿させる。この沈殿は、例えばメタノール、エタノール、ブタノールのような低級アルコール類中でも生起するし、加熱した塩類水溶液中でも起こる。

セルロースカルバメートのアルカリ溶液の紡糸性は溶液のカルバメート含有量、粘度及びクロッキングナンバーによって影響される。クロッキン

グナンバーは完全に溶けきらないゲル状の繊維粒子の量に関係がある。このクロッキングナンバーは、カルバメート製造工程の出発原料として使用されるセルロースの重合度（以下DPと称す）に本質的に依存性がある。セルロースの重合度は最終生成物のアルカリ溶液の粘度及びアルカリによって溶液中に取り込まれるカルバメート量に重大な影響を及ぼす。出発物質の重合度がいかに均一であるかはクロッキングナンバーにとって重要な意味合いをもつ。

セルロースの適切な重合度は800~400であることが証明されている。重合度を低減させるための慣用手段はアルカリ処理である。

フィンランド特許出願第814208号の方法ではアルカリ処理が放射処理によって置きかえられた。この方法では出発物質であるセルロースを0.5~10Mradの放射量で処理してセルロースの重合度を適切な水準まで低減させる。効率的な放射線源を使用すれば急速に解重合が起こり、かつ放射時間もしくは放射強度を変えれば容易に

解重合の調節ができる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

各種の目的でセルロースカルバメートから繊維類が造られる際には、それぞれの目的に一番適切な物性をもつカルバメートを選択する必要がある。このことは換言すれば、紡糸性と最終製品を構成する繊維の物性との両方の観点からみてそれぞれの目的に最も好適な度合の重合度をもつカルバメートを選択しうることが望ましいことになる。しかしこのようなことは異なった品種のカルバメート銘柄を沢山製造し貯蔵しておかなければならないことを意味し、不経済であるばかりでなくカルバメート製造上、極めて不便である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の方法によれば、それぞれの特殊目的に適した物性のカルバメートを製造する際に、前記方法に比べて著しく異なった方法を採用することによってその目的を達成することが可能であることが分った。この方法によれば顕著な利益が得られる。これによれば尿素とセルロース間の反応で

造られたセルロースカルバメートに十分な量の放射線をあててやれば、カルバメートの出発原料であるセルロースの重合度を低減させたり調節する必要がまったくなくなるか、又は少なくとも低減させる必要性は大幅に減少するということが分った。

したがって本発明の目的はセルロースカルバメート繊維もしくはフィルムの製造方法を提供することにある、このセルロースカルバメートの製造方法はセルロースと尿素とを相互に高温で反応させ、生成カルバメートをアルカリ溶液に溶解し、該紡糸液を紡糸口金を通して酸性沈殿溶液中に吐出せしめて繊維もしくはフィルムを沈殿させる方式から成る。本発明方法の特徴はアルカリに溶解するのにさき立って、セルロースカルバメートを0.05~10Mradの放射量で処理し、必要に応じて弱い放射線で後処理することにある。

〔発明の効果〕

本発明の方法によって得られる第1の利益は、出発物質であるセルロースの重合度調節のための

不経済なアルカリ処理が必要なくなることである。もしその目的が、カルバメート方式によってわずか数種類の基本的銘柄だけを製造することにあるのであれば出発物質であるセルロースの重合度調節用放射工程もまた省略でき、それぞれの最終製品に必要なセルロースカルバメートをそれぞれの場合に応じて必要な強度の放射線で処理すればよいのである。そこで該方法の特徴的重合度調節工程は、必要であれば原料の製造人から、最終製品の製造人へと移管されうるのである。

放射処理はセルロースカルバメート繊維を放射線源中を通すことによって実施される。このカルバメートはゆるい繊維状、繊維マット、ウェブ又はシート状をなす。

必要とされる放射処理は、セルロースカルバメートをアルカリに溶解する前に全部を行なうか、又はフィンランド特許第814208号公報に記載のように必要とされる放射の一部をセルロースカルバメートの製造にさき立って行なう。カルバメートをアルカリに溶解しておいてから弱い放射

線で処理する方法もまた好ましい。この段階でもなお、最少量(0.05~0.5 Mrad)の放射で溶液の物性を調節する機会が十分に提供される。しかし溶解にさき立っての放射は必須であって、これによってより高濃度のカルバメート溶液が得られる。必要とされる全放射量は0.05~10 Mradの範囲であって最終製品としてのカルバメート繊維又はフィルムの所望物性によって選択される。

本発明では電子線放射やガンマー線放射を包含するイオン化放射を利用することができる。通常、典型的なガンマー線エミッタは放射線シールド、被照射物体の移送装置及びコバルト-60放射線源から構成されている。電子線放射が生ぜしめるには通常、電界内で減圧下に0.1~4 MeV範囲の所望エネルギー水準に加速された電子を発生するタングステンフィラメントカソードを用いる。

尿素とセルロースから高温でセルロースカルバメートを製造するには、例えばフィンランド特許第61033号もしくは同第62318号公報に

準拠して行なう。後者の方法では、尿素を液体アンモニアに溶解し、セルロース繊維をアンモニアの沸点以下又は以上の温度で処理する。この場合、処理は圧力容器中で行なわれる。

アンモニア溶液中の尿素の量は他のプロセス変数に応じて、かなり広範囲から選択することができる。通常、適当な尿素量はセルロースの重量当りで計算して15~120重量%である。それぞれの場合に選択される尿素量は、他の因子と共に、採用した反応温度及び反応時間に依存性がある。必要なソーキング時間は約5秒ないし数時間の間で変わる。

アンモニア-尿素処理に引き続いて、適宜の方法でセルロースからアンモニアを除去する。次いで尿素はセルロース中に均一な分散状態で残留する。アンモニアは回収・再使用する。蒸発には、例えば減圧処理及び/又は加熱方式が採用できる。

セルロースと尿素間の実際の反応はアンモニアを除去したあとの高温で完了する。所要時間は他の因子と共に尿素量、ソーキング条件及び加熱条

件に依存する。一般的には、110℃及び200℃間の温度を必要とする。通常、所要反応時間は数分ないし数時間の間で変わる。加熱及び尿素とセルロースの反応は減圧下で行なうのが好ましく、この際は反応で生じたアンモニアは速やかに反応系から逸散する。

反応生成物は1回もしくは数回洗浄してから、本発明の方式によってカルバメートの放射処理を行なう。

放射処理に引き続いてのアルカリ中へのセルロースカルバメートの溶解は、カルバメートを水中に懸濁したのち、溶解に必要な量のアルカリを加えることによって容易に遂行できる。溶解は低温、例えば約-5℃で完全に行なわれ、必要に応じて常時かくはん及び冷却して行なう。この溶解は尿素を水中か、又はアルカリ中のいずれかに添加することによって改善される。一般に1~3時間以内で溶解は完了する。溶解温度を高めると、溶解速度は著しく低下する。

〔実施例〕

次に実施例によって本発明を詳述する。

繊維製造用のセルロース誘導体溶液に関する限り、その最も重要な特徴の一つは、液の濾過性 (filtrability) である。この濾過性なる特性は、例えば [Paperi Japuu 44 (1962) No. 5、頁295~300] に記載のいわゆるクロッキングナンバーで示される。この方法では有効面積 3.8 cm^2 のミニフィルターを用い、該フィルター材は Macheray - Nagel MN 616 ペーパーから成る。この濾過性は次式から計算される：

$$KW_{20,60} = \frac{1}{2} \times 10^4 \left(\frac{60}{P_{60}} - \frac{20}{P_{20}} \right)$$

式中、 P_{20} = 20分間でフィルターを通過するセルロース量 (g)
 P_{60} = 60分間でフィルターを通過するセルロース量 (g)
 $KW_{20,60}$ = クロッキングナンバー

実施例 2

実施例 1 と同じく、DP 800 の漂白サルファイトセルロースを尿素で含浸させた。該シートの尿素含量はセルロース重量の 50% であった。該シートを熱板間で 220℃、2 分間処理した。洗浄後、該カルバメートの DP は 650 であり、窒素含量は 2.15% であった。-5℃にて 10% 水酸化ナトリウム溶液を用いて 3% カルバメート溶液を調製した。このクロッキングナンバーは約 5000 であった。

該セルロースカルバメートの一部を、試料が 0.5 Mrad 量を与えられるように電子線エミッタの放射線にさらした。放射線処理後、DP は 390、窒素含量は 2.20% であった。-5℃にて 20% 水酸化ナトリウムを用いて 5.3% カルバメート溶液を調製した。この溶液のクロッキングナンバーは 570 であった。

実施例 3

実施例 2 と同様にして、サルファイトセルロースからカルバメートを生成させたが、尿素量は加

実施例 1

化学精製 (DP 1300) をシート状で尿素を溶解している液体アンモニアで含浸した。アンモニアを蒸発したところ、該シートはセルロースの重量の 60% の尿素を含んでいた。次いでこのシートを加熱板間で 220℃、3 分間処理した。

反応後生じた該セルロースカルバメートを水で 3 回、メタノールで 1 回洗浄した。このカルバメートは DP 950 であり、窒素含量は 2.48% であった。この生成物を -5℃で 10% 水酸化ナトリウム中に溶解して 2.1% 溶液を作った。クロッキングナンバーは約 100,000 であった。

全放射量が 0.75% Mrad になるように該カルバメートをガンマー線エミッタに通した。このカルバメートは DP 480 であり、窒素含量は 2.3% であった。このカルバメートを -5℃にて 10% 水酸化ナトリウム中に溶解した。該溶液のカルバメート含量は 4.3%、クロッキングナンバーは 860 であった。

熱処理前でセルロース重量の 25% であった。結果を次表に示す。

表

	放射せず	放射済 (0.5 Mrad)
D P	670	490
窒素含量	1.7	1.7
クロッキング ナンバー (kg)	—	480

実施例 4

セルロース重量の 38% の尿素を用いて、漂白サルファイトセルロースからセルロースカルバメートを造った。反応温度は 220℃、時間は 2 分 35 秒であった。該セルロースカルバメートは DP 690、窒素含量 2.1% であり、10% 水酸化ナトリウム溶液中での 3.2% 溶液のクロッキングナンバーは 18000 であり、ボール粘度は 17 秒であった。

このセルロースカルバメートを電子線エミッタからの 0.5 Mrad 放射に処したところ、DP は

410を示した。10%水酸化ナトリウム溶液中
の5.4%カルバメート溶液のクロッキングナン
バーは305であり、粘度は17秒であった。

代理人

秋元

輝



(外1名)

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴
// C 08 L 1/08

識別記号

庁内整理番号

6958-4J

⑦発明者 ビダール・エクランド

フィンランド国06100ボルボー、ラーチミーヘンカツ10エ
イ6

⑦発明者 クルト・エクマン

フィンランド国06100ボルボー、ヨーキカツ23ビー10